

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
Очный тур (решения и разбалловка)
2015-2016 учебный год**

9 класс

I. Задача про коэффициенты реакций (решение и разбалловка)

Уравнения реакций с продуктами и коэффициентами:

- $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HBr} \rightarrow 2\text{MnBr}_2 + 2\text{KBr} + 5\text{Br}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CrO}_3 + 12\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}_2\text{O} + 6\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2\uparrow$
- $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 \text{ (разб.)} \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2\uparrow$
- $2\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2\downarrow + 2\text{KOH}$
- $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$

Разбалловка:

За уравнения реакций – 20 баллов (2 балла/уравнение с правильными коэффициентами, если указаны правильные продукты реакции, но коэффициенты расставлены неправильно – по 1 баллу за уравнение).

ИТОГО: 20 баллов

II. Задача про топливо для Валькирии (решение и разбалловка)

1. Информация о том, что при сгорании **топлива X** образуются только вода и оксид (причем твердый), позволяет сделать вывод о том, что топливо представляет собой бинарное водородное соединение какого-либо элемента. Жидкое агрегатное состояние вкуче с низкой температурой кипения позволяет отбросить версию гидрида металла (гидриды активных металлов представляют собой вещества со связями, которые, скорее, можно охарактеризовать как ионные, что обуславливает их твердое агрегатное состояние, низкую летучесть и высокую температуру кипения) и сделать вывод о том, что **топливо X** – водородное соединение неметалла. Догадка о том, что этот неметалл – бор, уже может возникнуть из-за цвета пламени, которым горело это топливо, и некоторой информации о его химических свойствах, однако, догадки мало, и ее нужно подтверждать расчетом.

Оксид **A** содержит 68,94% кислорода и 31,16% элемента, по этим значениям можно вычислить эквивалентную массу элемента, которая равна $M_{\ominus} = 3,62$, для валентности III получаем атомную массу элемента 10,8, что соответствует атомной массе бора, то есть **топливо X** – водородное соединение бора, формулу которого пока запишем как B_xH_y .

Заданная в условии задачи плотность паров говорит о том, что при 100 °С (373 К) и нормальном атмосферном давлении (101,3 Па) 2,06 грамма **топлива X** занимают объем 1 литр. По формуле Менделеева-Клапейрона $P \times V = \frac{m}{M} \times T \times R$ найдем молекулярную массу **топлива X**: $M = \frac{m \times R \times T}{P \times V}$. Молекулярная масса (если правильно перевели температуру в абсолютную и записали давление в паскалях) равна 63 г/моль. Далее можно пойти двумя путями:

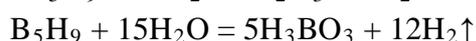
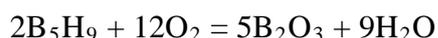
А) По результатам горения вещества в кислороде. Схема сгорания *топлива X*:

$B_xH_y + O_2 \rightarrow x/2B_2O_3 + y/2H_2O$, при сгорании 0,1 моль топлива выделяется 0,25 моль оксида бора и 0,45 моль воды, тогда $x = 5$, $y = 9$, и искомая формула – B_5H_9 .

Б) Аналитическим путем: в *топливе X* не может содержаться четыре и менее атомов бора, так как при $x = 4$ получается формула B_4H_{20} , и при трех внешних электронах бора на один атом неметалла пять атомов водорода просто не может приходиться, масса фрагмента B_6 равна 64,8 а.е.м., что больше молярной массы топлива. Остается единственный вариант – B_5H_9 .

Это вещество, которое действительно служило топливом для экспериментальных самолетов ВВС США, называется пентаборан-9 (также существует энергетически менее емкий и более опасный в работе пентаборан-11 B_5H_{11}).

2. Реакции:



(можно привести уравнения с другими формами борной кислоты)

3. Простейший бороводород – диборан, B_2H_6 (молекулы BH_3 не существует).

4. Электроотрицательность бора (2,0 единицы по Полингу) немного ниже электроотрицательности водорода (2,1 единицы по Полингу), поэтому в ковалентной связи B–H электроны незначительно смещены к водороду, он приобретает частичный отрицательный заряд, который может быть легко атакован как окислителем-кислородом, так и частично положительно заряженными атомами водорода воды.

5. Элементы главных подгрупп, к которым относится бор, стремятся заполнить внешнюю оболочку до 8 электронов, у бора на внешнем (валентном) уровне всего три электрона, поэтому при образовании соединений типа BX_3 у бора остается вакантной одна орбиталь. Для увеличения стабильности своих соединений бор стремится принять на эту орбиталь пары электронов уже сформированных ковалентных связей, в результате чего образуются так называемые многоцентровые связи, в которых пара (или большее число электронов) может одновременно принадлежать более чем двум ядрам. Состав соединений с многоцентровыми ковалентными связями часто отличается от состава, который можно было бы предсказать, основываясь на привлечении «привычной» модели двухцентровых двухэлектронных связей.

Разбалловка:

1. За определение формулы топлива X любым способом – по уравнению сгорания или аналитическим – 10 баллов (если бор не подтверждается через расчет по составу его оксида – 7 баллов).

2. За уравнения реакций – 4 балла – по 2 балла за реакцию с правильными коэффициентами (если найдена неправильная формула, но записаны правильные уравнения реакций, то оценка – 4 балла).

3. Формула диборана – 2 балла (несуществующий моноборан не оценивается).

4. Объяснение высокой реакционной способности боранов по отношению к кислороду и воде – 2 балла.

5. За объяснение, которое будет содержать хотя бы фрагменты авторского ответа (электронная ненасыщенность бора, многоцентровые связи, недозаполненность октета) – 2 балла.

ИТОГО: 20 баллов

III. Задача про три пробирки с солями (решение и разбалловка)

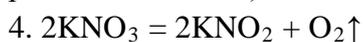
1. В химии, как и в любой другой измерительной науке, в приводимой числовой величине указывается не только значение этой величины в соответствующих единицах измерения, но и точность измерения этой величины. С точки зрения арифметики записи числа 10 и 10,00 идентичны между собой, однако для любой экспериментальной науки разница будет очевидна. Форма записи 10 эквивалентна $10 \pm 0,5$; 10,00 соответствует точности $10,00 \pm 0,005$. Первое число было записано с двумя значащими цифрами, второе – с четырьмя значащими цифрами.

2. Так как количества в молях одинаковы, масса образца будет зависеть от молярной массы соли. Обозначим атомную массу щелочного металла через M , тогда масса хлорида равна $(M + 35,5)$, нитрата – $(M + 62)$, сульфата – $(2M + 96)$. Самая значительная масса у сульфата, самая низкая – у хлорида. Таким образом **В** – хлорид (самая маленькая масса), **С** – сульфат (самая большая масса в образце) и **А** – нитрат неизвестного металла.

3. Так как количества молей солей равны, имеем право записать уравнение:

$$\frac{10,00}{M + 35,5} = \frac{13,55}{M + 62}$$

(для составления этого уравнения можно взять две любые соли, третья уже не нужна, выбор в авторском решении сделан из-за того, что в данном случае составляется более простая расчетная модель). Вычисляя, получаем $M = 39$, следовательно, искомый металл – калий.



5. Соли калия окрашивают бесцветное пламя в сине-фиолетовый цвет, что и будет наблюдаться для случая а). Технический образец хлорида калия с чистотой 95% будет содержать примеси, в первую очередь – хлорид натрия, а интенсивность окраски пламени солями натрия гораздо выше, чем солями калия, и натрий будет просто маскировать окраску пламени основного компонента смеси. То есть в случае б) технический хлорид калия окрасит пламя в желтый цвет.

Разбалловка:

1. За разумное объяснение различия между 10 и 10,00 (критерий разумности – слово «точность») – 3 балла.

2. За аргументированное определение **А–С** (нитрат–хлорид–сульфат) – 6 баллов (по 2 балла за соль).

3. За расчет и определение калия – 5 баллов.

4. За правильное уравнение разложения нитрата калия (как и нитрата любого другого щелочного (!) металла) – 2 балла.

5. За правильные цвета пламени – 4 балла (по 2 балла за каждый из образцов).

ИТОГО: 20 баллов

IV. Задача про цепочку превращений (решение и разбалловка)

1. Вещества:

А – NH_4Cl , хлорид аммония

В – NH_3 , аммиак

С – $\text{HCl}_{(р-р)}$, водный раствор хлороводорода, он же соляная кислота

Д – K_2CO_3 , карбонат калия (так как коэффициенты не указаны, возможен и гидрокарбонат калия)

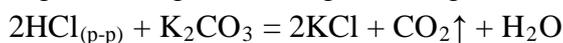
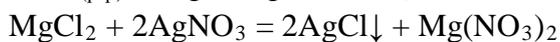
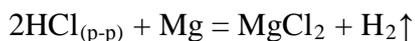
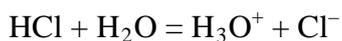
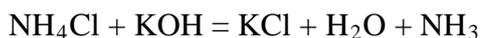
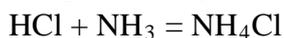
Е – MgCl_2 , хлорид магния

Ф – H_2 , водород

Г – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, нитрат магния

Н – AgCl , хлорид серебра

2. Уравнения реакций:



Разбалловка:

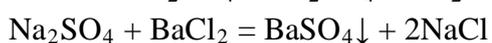
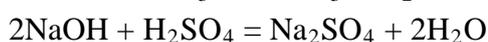
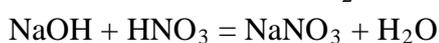
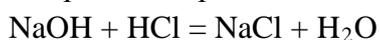
1. За вещества – 12 баллов (по 1 баллу – за формулу + 0,5 балла за название).

2. За правильно составленные уравнения реакций – 8 баллов (по 1,33 балла за реакцию).

ИТОГО: 20 баллов

V. Задача про количественный анализ смеси кислот (решение и разбалловка)

1. Уравнения реакций:



$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$ (сульфат серебра малорастворим, но в условии отмечено, что раствор разбавили в 20 раз, поэтому образованием осадка сульфата серебра и в составлении уравнений, и в дальнейших расчетах можно пренебречь).

2. При обработке раствора **В** хлоридом бария образовалось 3,50 грамм или 0,015 моль сульфата бария, значит, в этом растворе содержалось 0,015 моль сульфат-ионов, а в растворе **А** – 0,30 моль сульфат-ионов или 0,030 моль (**2,94 грамма**) серной кислоты (не забываем, что после нейтрализации щелочью кислот раствор поделили на две равные части).

Масса выпавшего хлорида серебра составляет 5,00 грамм, это 0,035 моль хлорид-ионов в растворе **С** или 0,070 моль (**2,54 грамма**) хлороводорода в растворе **А**.

На нейтрализацию исходной смеси кислот затрачено 1,1 моль гидроксида натрия. Из них 0,07 моль ушло на нейтрализацию соляной кислоты и 0,06 моль – на нейтрализацию серной кислоты. Таким образом, количество азотной кислоты в растворе **А** составляет 0,97 моль или **61,1 грамм**.

Разбалловка:

1. За правильно составленные уравнения реакций – 5 баллов (по 1 баллу за реакцию).

2. За правильный расчет – 15 баллов (по 5 баллов за правильные массы каждой из кислот; если решающий считает, что при анализе раствора **С** в осадок выпадает и хлорид, и сульфат серебра, и все расчеты выполнены правильно – оценивать также по максимуму на 15 баллов).

ИТОГО: 20 баллов